

⑯日本国特許庁
公開特許公報

⑪特許出願公開
昭52-109409

⑮Int. Cl².
B 22 F 3/12
C 22 C 1/08
C 22 C 27/02
H 01 G 9/04

識別記号
103

⑯日本分類
10 A 62
59 E 312
10 A 603
10 F 24

庁内整理番号
6222-42
6790-57
6222-42
7047-42

⑯公開 昭和52年(1977)9月13日
発明の数 2
審査請求 未請求

(全6頁)

⑯電子工業用多孔質金属物体の製造法
⑯特 願 昭52-24930
⑯出 願 昭52(1977)3月9日
優先権主張 ⑯1976年3月11日 ⑯西ドイツ国
⑯P2610224.9
⑯発明者 ラインハルト・ヘーン
ドイツ連邦共和国3394ランゲル

シヤイム 5 アムアルテンスボル
トプラツツ 7
⑯出願人 ヘルマン・ツエー・スタルク・
ベルリン
ドイツ連邦共和国 1 ベルリン19
エツシエンアレー 36
⑯代理人 弁理士 小田島平吉

明細書

1. [発明の名称]

電子工業用多孔質金属物体の製造法

2. [特許請求の範囲]

1. 金属粉末を加圧下に成形することからなる多孔質金属物体の製造法において、成形前に金属粉末を約0.01～約1.0重量%の無機滑剤と混合し、これにより焼結金属物体はまだ無機滑剤の2～7.0重量%を含有することを特徴とする方法。

2. 成形物体を焼結することを含み、焼結金属物体は無機滑剤の2～7.0重量%を含有する特許請求の範囲第1項記載の方法。

3. 無機滑剤は周期律表の第VおよびVI族の元素の酸化物、セレン化物およびテルル化物からなる群よりえらばれた一員である特許請求の範囲第1項記載の方法。

4. 無機滑剤は塩化ホウ素および塩化ケイ素か

らなる群よりえらばれた一員である特許請求の範囲第1項記載の方法。

5. 異なる無機滑剤の混合物を使用する特許請求の範囲第1項記載の方法。

6. 周期律表第V、VIおよびVI族の元素からなる群よりえらばれた元素の酸化物を混合して含む特許請求の範囲第1項記載の方法。

7. 金属粉末はタンタルまたはタンタルの合金からなる特許請求の範囲第1項記載の方法。

8. 金属粉末は0.02～5重量%の無機滑剤と混合する特許請求の範囲第1項記載の方法。

9. 特許請求の範囲第1項記載の方法によつて製造された生の成形物体。

10. 特許請求の範囲第2項記載の方法によつて製造された焼結された成形物体。

11. 特許請求の範囲第10による電解コンデンサ用焼結陽極。

12. 周期律表第ⅣB、ⅤBおよびⅥB族からなる群よりえらばれた基材金属粉末と、周期律表第ⅣおよびⅤ族の元素の硫化物、セレン化物およびテルル化物ならびにホウ素およびケイ素の塗化物からなる群よりえらばれた少なくとも1種の無機滑剤とからなり、該滑剤は約0.01～約1.0重量%の量で存在することを特徴とする成形焼結物体を形成するための混合物。

13. 基材金属はタンタルである特許請求の範囲第12項記載の混合物。

3. [発明の詳細な説明]

本発明は、高度に多孔質の焼結物体(コンパクト)の製造に関する。さらに詳しくは、本発明は、成形(プレス)操作を促進させ、同時に、最終コンデンサーの電気的性質を改良するため滑剤を添加することにより電解コンデンサー製作用金属焼結物を製造することに関する。

電解コンデンサー用金属焼結は、成形工具を保護するため、さらに所望の低い生密度をもつ成形物品を得るため、有機成形助剤、たとえばショウノウまたはワックスを加えながら金属粉末をプレスすることによつて普通に製造される。有機成形助剤は、焼結金属物体に所望の多孔性を付与するために、かならず必要である。多孔度が大きくなればなるほど、成形物品の内表面は大きくなるであろうから、誘電体としてもコンデンサーのキャパシタンスを決定する助けをする成形により生成する酸化物層の表面も大きくなる。「充電」とは、キャパシタンスと成形電圧との比を意味し、これは式 $L = V_f \cdot C/V$ で示す。そして

$$V_f = \text{成形電圧} (V)$$

$$C = \text{キャパシタンス} (\mu F)$$

$$L = \text{充電}$$

表面は多くの因子によつて影響され、たとえば

ソワックス、ニブリンワックス、ステアリン酸、アセチルセルロース、それらの単独または組み合わせである。成形工程に所望の性質を得るために、通常2～10重量%を加える。

しかしながら、これらの既知の実施されている方法は、焼結前に有機結合剤を除去しなければならない。この除去は200～800°Cの熱処理によつてなされる。この「脱ワックス」は、金属粉末が酸化される傾向があるため、真空中で実施しなければならず、これには追加の経費を要する。

金属粉末を結合剤の添加なしにプレスすると、成形工具は異常に早く摩耗してしまう。その上、成形物品は非均質な密度をもつ。これらの欠点は、既知のハロゲン化有機化合物、液体またはガス、たとえばトリクロロエチレン、フレオントリクロロフルオロメタンなどの使用によつてさえも避

高度に多孔質の粉末の使用または低い焼結温度または成形密度によつて、あるいは短縮された焼結期間によつてさえ、影響されうる。しかしながら、実際には、適切な機械的強さも最終金属物体から期待されるので、すべての前記影響因子をある限界以上に変えることは困難である。さらに、金属物体の焼結の間、後精製が起こり、これは焼結温度に依存する。したがつて、焼結時間または焼結温度のいずれをも低下させすぎることはできない。さらに焼結物体の1%あたりの最大充電($\mu F/V$)を頂む場合、プレス密度を高くしなくてはならない。普通これは既知の従来法に従い有機結合剤の添加により実行され、有機結合剤の添加により工具は潤滑されかつ粉末粒子は互いに結合する。同時に、これによりプレス物品中のプレスされた金属粉末の分布は統計学的に均一となる。既知の結合剤はショウノウ(天然または合成)、カーボ

切に克服できない。なぜなら、プレスした物品中の焼成度の変化は不均一に残留するからである。

多年にわたる経験によると、滑剤を添加しないで金属粉末を陽極に成形する間、工具が摩耗してしまってまでに約50,000回のプレスを期待できることが示された。同じ陽極の大きさにおいて、滑剤として、たとえばトリクロロエチレンを使用すると、工具の期待使用寿命は100,000回のプレス操作にまでなりうるであろう。2重量%のショウノウを使用しかつ同じ金属粉末および同じ工具を使用して同じ大きさの陽極を作る場合、約800,000回のプレス使用寿命を期待できる。

このことは成形工程に滑剤の使用がいかに重要であるかを示している。

したがつて、先行技術から成形陽極の経済的製造に滑剤の添加は必要であると結論しなければならない。加えた滑剤は、焼結物体へのマイナスの

影響を防ぐため、焼結工程前に完全に除去しなければならない。前述のように、滑剤の除去には多くの経費を伴う。

本発明によれば、無くべきことには、既知の無機の滑剤を成形助剤として使用すると、工具の寿命はかなり延長しかつプレス物体中の金属粉末の分布は均質となるというように、この滑剤はプレスサイクルに非常に有益な影響をおよぼすことがわかつた。成形混合物の全重量に基づいて、0.01~1.0重量%、好ましくは0.02~5重量%の無機滑剤を使用する。

生のプレス物品は、無機滑剤を除去せずに、焼結できる。得られた焼結物体の密度は、とくにプレス物体の生密度よりしばしば低い。焼結後滑剤の一部分が陽極中に残留しているにもかかわらず、電気的性質は有意に改良される。

とくに適当な滑剤は、本発明によれば、周期的

表第IV、VおよびVI族の硫化物、セレン化物およびテルル化物ならびにホウ素およびケイ素の塗化物である。さらに、滑剤とバルブ金属粉末との混合前に、滑剤の一部分を無機酸化物と容易に混合でき、滑剤の抵抗的品質は低下しないことがわかつた。基材金属はタンタルおよびその合金ならびに周期律表第VIB、VIIおよびVIII族の他の金属およびこれらの合金であることができる。

次の実例により、本発明の利点を説明する。本発明はこれらの実施例により限定されない。試験は焼結温度1,550~1,850°C、焼結時間10~40分において行い、そして生産品のプレス密度は6~8%である。これらの条件は本発明の実施に適当な条件である。

以下の滑剤の効果をよりよく判断するため、使用したコンデンサー品質のタンタル金属粉末、プレスした陽極の生密度、焼結時間および焼結温度

を次の実施例において一定に保つた。これにより、充電値に関する添加剤の効果、残留電流、直列抵抗、破壊電圧および焼結陽極の密度を直接検定できる。

実施例 1

普通のコンデンサー品質のタンタル金属(仕様番号従い Hermann C. Starck, Berlin ICより製造されたタンタル金属粉末グレード290)を0.25%の磁化モリブデン(Hermann C. Starck, Berlin 製の平均粒度0.6~0.8 myの極微細 Molyform 15)とよく混合した。この混合物を Dorst (ドースト) TPA-S Excenter Press (エキセンター・プレス) で直径6.5 mmの陽極に圧縮成形した。陽極の重量は2gであり、生密度は約7.9%である。次いで、陽極を1,600°Cにおいて80分間焼結した。焼結し、仕上げた陽極は密度が8.8%である。分析すると、

0.18%のMoS₂が焼結陽極中に残留することが示され、これは使用した固体の滑潤硫化モリブデンの6.4%に相当する。本発明により得られた陽極を電気的に試験すると、充電8.540μFV/9において残留電流は2.5μA/9、破壊電圧は1.84Vおよび等価直列抵抗は6.4オームであつた。

添加剂を加えないで、同じ生密度でかつ同じ条件下で同じタンタル金属グレード290を圧縮成形すると、次の電気的値が得られる。

残留電流	24μA/9
充電	6420μFV/9

等価直列抵抗は7オームであり、破壊電圧は1.81Vである。

本発明による陽極の焼結密度は生密度より8%低くかつ比表面積の焼結密度より8%低いことは、圧縮に値する。1%あたりの充電は8.8%上昇し

6.700μFV/9であつた。破壊電圧は1.50Vに上昇した。

実施例8

タンタル金属粉末290Rを、実施例1におけるように、0.2%の還元ホウ素とよく混合し、プレスして生密度7.9%とし、1600°Cにおいて80分間焼結した。分析すると、使用した還元ホウ素の5.5%が焼結陽極中にまだ存在した。陽極の焼結密度は6.7%と測定された。電気的試験によると、充電7.500μFV/9において残留電流は1.9μA/9、直列抵抗は6.8オーム、そして破壊電圧は1.28Vであつた。

ある他の固体の滑潤剤を使用し、酸化物を添加したまでは添加しないで試験を行つた。これらの試験の本質的な結果を、表1~4に記載する。これらはすべて、本発明による固体の滑潤剤の仕上げ焼結陽極の電気的性質に対する正の効果を示す。

た。実施例1の本発明の陽極を使用して、従来法により型150μF/80Vの一体的導体被膜をもつ乾式コンデンサーを製作した。極を逆にしたとき、これらのコンデンサーは残留電流の変化を示さなかつたが、比較陽極のコンデンサーは反対方向にわずか2.5Vまで充電できるだけであつた。

実施例2

タンタル金属粉末、コンデンサー品質290R(実施例1におけるよう)を、0.8%の硫化タンタルとよく混合し、実施例1と同じ加速度で生密度7の陽極に圧縮成形した。1600°Cで80分焼結したのち、密度6.9%の焼結陽極が得られ、TaS₂の残留量は0.064%であり、これは使用した硫化タンタルの8%に相当する。電気的試験を行なうと、残留電流は1μA/9に低下したことが示された。この値は油墨を基である。容積は等価直列抵抗5.8オームに於いて依然として

さらに、実施例1の混合物を使用することにより、プレス工具に対する実質的な攻撃を200,000回のプレス後観測できたが、滑潤剤を加えない、プレス工具は150,000回のプレス後取り替えなければならなかつた。

表 1

滑 剤	硫 化 物				添加せず
	<i>MoS₂</i>	<i>WS₂</i>	<i>MoS₂</i>	<i>TaS₂</i>	
金属粉末の <i>Ta</i> のグレード	290	290	290	290	290
滑剤の添加量	0.25%	0.20%	3%	0.8%	添加せず
焼結金属中の滑剤の量	0.18%	0.06%	0.1%	0.06%	-
生 密 度 (g/cm ³)	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0
焼結密度 (g/cm ³)	6.8	6.8	6.9	6.9	7.4
焼結温度 (C)	1600	1600	1600	1600	1600
焼結時間 (分)	80	80	80	80	80
充 电 (μFV/g)	8540	8500	6800	6700	6420
残留電流 (μA/g)	2.5	2.9	4.0	1.0	2.4
等価直列抵抗 (オーム)	6.4	6.8	6.8	5.8	7.0
焼結物体中の滑剤の使用量(%)	6.4	8.0	3.8	7.5	-

表 2

滑 剤	セレン化物		添加せず
	<i>WS₂</i>	<i>TaSe₂</i>	
金属粉末の <i>Ta</i> のグレード	290	290	290
滑剤の添加量	0.28%	0.28%	添加せず
焼結金属中の滑剤の量	0.048%	0.045%	-
生 密 度 (g/cm ³)	7.0	7.0	7.0
焼結密度 (g/cm ³)	7.1	7.4	7.4
焼結温度 (C)	1600	1600	1600
焼結時間 (分)	80	80	80
充 电 (μFV/g)	7800	6800	6420
残留電流 (μA/g)	2.6	1.8	2.4
等価直列抵抗 (オーム)	6.9	6.9	7.0
焼結物体中の滑剤の使用量(%)	15.4	16.1	-

表 8

滑 剤	窒 化 物			添 加 せ ず
	BN	BN	Si ₃ N ₄	
金属性粉末のT _a のグレード	290	290	290	290
滑剤の添加量	0.2%	8%	0.18%	添加せず
焼結金属中の滑剤の量	0.11%	2.16%	0.06%	
生 密 度 (g/cm ³)	7.0	7.0	7.0	7.0
焼結密度 (g/cm ³)	6.7	5.8	7.2	7.4
焼結温度 (°C)	1600	1600	1600	1600
焼結時間 (分)	80	80	80	80
充 电 (μFV/g)	7500	6580	7200	6420
残留電流 (μA/g)	1.9	1.7	1.0	2.4
等価直列抵抗 (オーム)	6.8	6.0	7.1	7.0
焼結物体中の滑剤の使用量 (%)	5.5	2.7	4.6	-

表 4

滑 剤	混 合 物			添 加 せ ず
	Mo ₂ S ₂ +HfO ₂	BN+Nb ₂ Si ₂	BN+Si ₃ N ₄ +MoO ₃	
金属性粉末のT _a のグレード	290 R	290 R	290 R	290 R
滑剤の添加量	0.2%+0.1%	0.1%+0.8%	100 ppm+100 ppm+800 ppm	-
焼結金属中の滑剤の量	0.16+0.04	0.04+0.028	70 ppm+54 ppm+120 ppm	-
生 密 度 (g/cm ³)	7.0	7.0	7.0	7.0
焼結密度 (g/cm ³)	6.8	6.8	6.6	7.4
焼結温度 (°C)	1600	1600	1600	1600
焼結時間 (分)	80	80	80	80
充 电 (μFV/g)	7180	7080	7600	6420
残留電流 (μA/g)	2.0	2.5	2.8	2.4
等価直列抵抗 (オーム)	6.5	6.6	6.4	7.0
焼結物体中の滑剤の使用量 (%)	6.7	1.7	4.9	-